

大規模分子系クーロン積分の高速化に向けた有限要素補助基底法の開発

(東大院工) ○倉重 佑輝, 中嶋 隆人, 平尾 公彦

[序] われわれは大規模な分子系の計算に適した分子理論の開発を行ってきた。低い計算コストで電子相関を取り込むことができる密度汎関数法は、大規模分子系の計算に適した方法である。しかし、ガウス型基底を用いた密度汎関数法において現在もっとも計算時間を必要とする部分は、二電子反発積分を要するクーロン積分の計算であり、その二電子反発積分の数は分子の大きさ N に対して $O(N^4)$ のスケールで急増する。よって大規模な分子系の計算へ適用するためには、分子の大きさに対して計算時間がより穏やかなスケーリングで比例する新たなクーロン積分の計算法を開発する必要がある。

本研究では $O(N)$ でクーロン積分を高速に計算する Gaussian and finite-element Coulomb method (GFC 法) という方法を開発した。GFC 法では一様立方体有限要素と原子核を中心とする局在ガウス関数からなる混合補助基底を用いてクーロンポテンシャルを展開する。RI 法や平面波補助基底法などの従来の補助基底法が電子密度を展開するのにに対し、GFC 法ではクーロンポテンシャルを展開するのが特徴であり、これにより二電子反発積分を回避することができる。

[方法] クーロン積分はクーロンポテンシャル $v(r)$ と基底関数 $\chi(r)$ を用いて

$$J_{pq} = \int dr \chi_p(r) \chi_q(r) v(r) \quad (1)$$

$$v(r) = \int dr' \frac{\rho(r')}{|r' - r|}, \quad \rho(r') = \sum_{rs} D_{rs} \chi_r(r') \chi_s(r') \quad (2)$$

と書かれる。GFC 法ではクーロンポテンシャルを式(3)のように補助基底 $f_i(r)$ を用いて展開する。その展開係数 \mathbf{c}_i は Poisson 方程式 $-\nabla^2 v(r) = 4\pi\rho(r)$ を離散化した式(4)の線型方程式に適切な境界条件を課して解くことにより得る。

$$v(r) = \sum_i \mathbf{c}_i f_i(r) \quad (3)$$

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}, \quad \mathbf{A}_{ij} = \int dr \nabla f_i(r) \nabla f_j(r), \quad \mathbf{b}_i = 4\pi \int dr \rho(r) f_i(r) \quad (4)$$

ここで補助基底には、一様立方体有限要素と原子核を中心とする局在ガウス関数からなる混合補助基底を用いた。これは核付近のクーロンポテンシャルが孤立原子の状況から大きく変化しないことから、少数の局在ガウス関数により展開する方が効率的であるという考えに基づ

くものである。

$$v(r) = \sum_i c_i^{\text{FE}} f_i^{\text{FE}}(r) + \sum_i c_i^{\text{Gauss}} f_i^{\text{Gauss}}(r) \quad (5)$$

f_i^{FE} は 1次元 Lagrange 多項式のテンソル積で表され、 f_i^{FE} の属する要素外ではゼロとなる。一方 f_i^{Gauss} は原子核を中心とし、広がりを制限した s 型の局在ガウス関数である。 f_i^{FE} と f_i^{Gauss} は共に局在した関数であるから \mathbf{A} は非常に疎な行列であり、式(4)は共役勾配法を用いて補助基底の数に対して $O(N)$ の計算量で解くことができる。

そして式(1)に式(3)を代入するとクーロン積分は以下のようなになる。

$$J_{pq} = \sum_i c_i \left\{ \int dr \chi_p(r) \chi_q(r) f_i(r) \right\} \quad (6)$$

これはガウス基底と補助基底の一電子重なり関数であり、その局在性からスケーリングは $O(N)$ となる。

[結果] GFC 法の分子の大きさに対するスケーリングを計測するため、ダイヤモンド小片の計算を行った。基底関数には 6-31G**を、有限要素補助基底には幅 1.8bohr の立方体と 3 次 Lagrange 内挿多項式を、各 C 原子に 7 個と H 原子には 3 個のガウス型補助基底をそれぞれ用いた。結果を以下の図に示す。

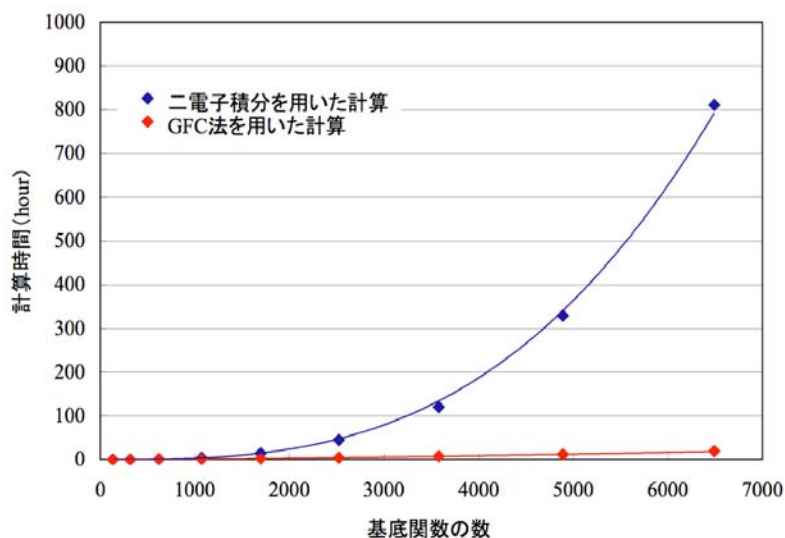


図 ダイヤモンド小片のクーロン積分計算のスケーリング

2 電子反発積分を用いた解析的な計算のスケーリングが $O(N^{3.0})$ であるのに対して、GFC 法を用いた計算では $O(N^{1.4})$ であった。また GFC 法による誤差はいずれの大きさのダイヤモンド小片においても C 原子当たり 0.2mEh 以下であった。